7

AULA

Propriedades térmicas dos gases II: calor específico e equipartição da energia

META

Apresentar propriedades do calor específico de gases ideais poliatômicos.

OBJETIVOS

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

Distinguir a modelagem de gases mono e poliatômicos.

Calcular o calor específico destes gases ideais.

Entender o princípio de equipartição da energia.

Resolver problemas envolvendo estes conceitos.

PRÉ-REQUISITOS

Aulas anteriores e cálculo diferencial e integral.

7.1 Introdução

Caro aluno, depois de termos estudado as equações de estado de gases reais, vamos agora abordar o calor específico de gases ideais, por questões de simplicidade. Estudaremos gases mono e poliatômicos.

7.2 Calor específico de um gás ideal monoatômico

Recorrendo à definição de calor específico (sec. 2.3) temos, o calor específico molar à volume constante

$$c_V = \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \tag{7.1}$$

e o calor específico molar à pressão constante

$$c_P = \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

onde

$$H = U + PV$$

é a entalpia do sistema. Como $U = 3\mathcal{N}RT/2$ e $PV = \mathcal{N}RT$, consequentemente, para um gás ideal

$$H = \frac{5}{2}\mathcal{N}RT.$$

Portanto, concluímos que

$$c_V = \frac{3}{2}R \qquad \text{e} \qquad c_P = \frac{5}{2}R.$$

Perceba que as seguinte relações também são válidas para um gás ideal

$$\gamma \equiv \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3}. \tag{7.2}$$

e

$$c_P - c_V = R. \tag{7.3}$$

Note que c_P excede c_V pelo valor R. Isto pode ser explicado pelos seguintes fatos:

1. c_V está relacionado apenas à variação de energia interna, já que à volume constante não há trabalho realizado pelo gás.

2. Além de c_P está relacionado à variação de energia interna, há também a contribuição ocasionada pelo trabalho do gás. À pressão constante, podemos diferenciar $PV = \mathcal{N}RT$, onde obtemos

$$PdV = \mathcal{N}RdT.$$

Por outro lado, $PdV = đW$. Portanto,

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P = \mathcal{N}R.$$

Consequentemente, a contribuição do trabalho para o calor específico molar é R, como esperado pela eq. (7.3).

Por conta destes argumentos, a eq. (7.3) é válida para todos gases ideais, sejam eles monoatômicos ou não.

7.3 Calor específico de um gás ideal poliatômico

Quando estudamos gases ideais monoatômicos, tratamos as moléculas como se fossem apenas um ponto material e, por isso, só consideramos energia cinética de translação. No entanto, para abordarmos gases ideais compostos de moléculas formadas por

mais de um átomos (moléculas poliatômicas), além de levarmos em conta os efeitos de translação do centro de massa das moléculas, devemos também considerar as para a energia cinética por consequência das rotações (fig. 7.1) e das vibrações (fig. 7.2) moleculares.

Vamos por simplicidade considerar que a energia da molécula é composta de três termos: energia de translação, de rotação e de vibração. Sendo assim, temos a energia da molécula*

$$\epsilon = \epsilon_{\text{tr}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}}.$$

*Estamos desprezando energias ocasionadas pela movimentação dos elétrons por serem muito menores que os três tipos de energia considerados. Além disso, estamos simplificando o problema ao considerar que estes três tipos de energia são aditivas, pois existem termos cruzados entre as energias rotacionais e vibracionais.

Portanto, a função de partição da molécula pode ser escrita da seguinte formada

$$Z = \sum_{\epsilon} g_{\epsilon} \exp\left(-\beta\epsilon\right),$$

onde aqui, o somatório acontece em todos os valores possíveis de energia da molécula. Estamos considerando, por simplicidade, translação, rotação e vibração como efeitos independentes e portanto, podemos fazer

$$g_{\epsilon} = g_{\text{tr}} g_{\text{rot}} g_{\text{vib}}.$$

Com isso, temos

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\text{tr}} \sum_{\text{rot}} \sum_{\text{vib}} g_{\text{tr}} g_{\text{rot}} g_{\text{vib}} \exp\left[-\beta\left(\epsilon_{\text{tr}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}}\right)\right] \\ &= \sum_{\text{tr}} \sum_{\text{rot}} \sum_{\text{vib}} g_{\text{tr}} g_{\text{rot}} g_{\text{vib}} \exp\left(-\beta\epsilon_{\text{tr}}\right) \exp\left(-\beta\epsilon_{\text{rot}}\right) \exp\left(-\beta\epsilon_{\text{vib}}\right) \\ &= \underbrace{\sum_{\text{tr}} g_{\text{tr}} \exp\left(-\beta\epsilon_{\text{tr}}\right)}_{Z_{\text{tr}}} \underbrace{\sum_{\text{rot}} g_{\text{rot}} \exp\left(-\beta\epsilon_{\text{rot}}\right)}_{Z_{\text{rot}}} \underbrace{\sum_{\text{vib}} g_{\text{vib}} \exp\left(-\beta\epsilon_{\text{vib}}\right)}_{Z_{\text{vib}}} \end{aligned}$$

Portanto,

$$Z = Z_{\text{tr}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}$$

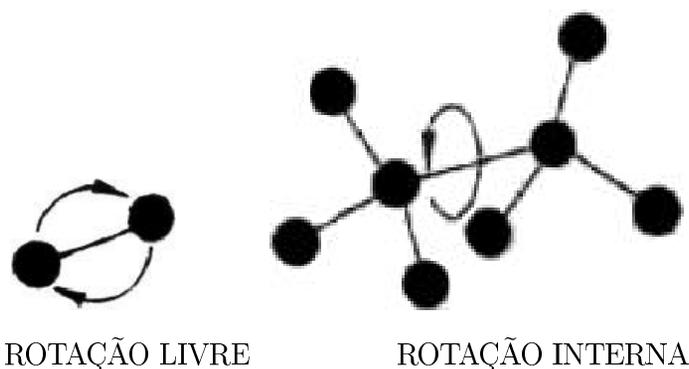



Figura 7.1: Movimentos de rotação de uma molécula. (Figura adaptada da ref. [3].)

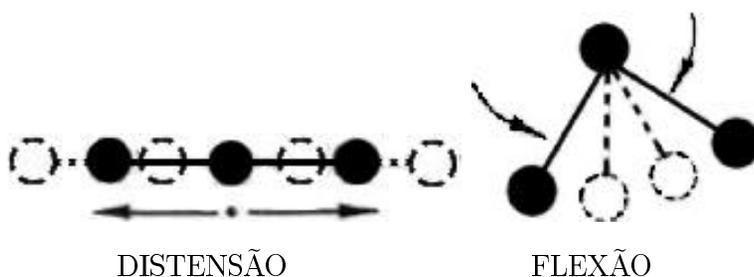



Figura 7.2: Movimentos de vibração de uma molécula. (Figura adaptada da ref. [3].)

e, consequentemente,

$$\begin{aligned} U &= Nk_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln Z \\ &= Nk_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\ln Z_{\text{tr}} + \ln Z_{\text{rot}} + \ln Z_{\text{vib}}\right) \\ &= U_{\text{tr}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}}. \end{aligned}$$

Sendo assim, podemos calcular a contribuição para a energia interna de cada um dos três efeitos separadamente e, em seguida, somá-las para encontrarmos a energia total da molécula.

Como o efeito de translação é idêntico ao que foi tratado no

caso monoatômico, temos

$$U_{\text{tr}} = \frac{3}{2}\mathcal{N}RT.$$

Sendo assim, resta calcularmos as contribuições rotacionais e vibracionais.

7.3.1 Efeito rotacional

Apesar da estatística de Maxwell-Boltzmann ser baseada numa abordagem puramente clássica, nada impede de mantermos esta característica da estatística e adicionarmos efeitos quânticos nas variáveis aleatórias em questão: as energias. Não iremos considerar os efeitos quânticos provenientes dos autoestados do sistema (funções de onda), o que faz com sejam desprezados inúmeros efeitos ondulatórios e, portanto, esta abordagem não é puramente quântica. Esta técnica que mistura propriedades clássicas e quânticas é chamada de abordagem semiclássica.

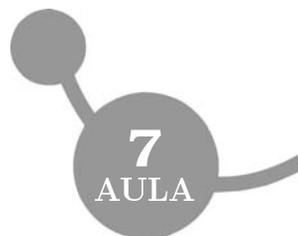
Vamos nos limitar ao caso mais simples: um gás diatômico. Nesta situação, sabemos que classicamente, a energia cinética de rotação é

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I},$$

onde $\vec{L}$ é o momento angular e I é o momento de inércia [1]. No entanto, quanticamente os autovalores de L^2 são discretos e iguais a $\hbar^2 l(l+1)$, com $l \in \mathbb{N}$ [1]. Portanto, cada valor de l equivale a um único valor de energia rotacional

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \equiv \epsilon_l.$$

No entanto, cada valor de l possui $2l+1$ níveis, referente às pro-

jeções do momento angular no eixo de rotação [1], ou seja,

$$m = \underbrace{-l, -l-1, \ldots, l+1, l}_{2l+1 \text{ valores possíveis}}.$$

Sendo assim, o número de níveis da energia ϵ_l é

$$g_l = 2l + 1.$$

Com isso, podemos calcular a distribuição de Maxwell-Boltzmann [eq. (5.16)] rotacional

$$\begin{aligned} P_l &= \frac{g_l}{Z_{\text{rot}}} \exp(-\beta\epsilon_l) \\ &= \frac{(2l+1)}{Z_{\text{rot}}} \exp\left[-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)\right] \end{aligned}$$

Definindo a temperatura característica de rotação

$$\Theta_r \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik_B},$$

temos

$$P_l = \frac{(2l+1)}{Z_{\text{rot}}} \exp\left[-l(l+1)\frac{\Theta_r}{T}\right], \quad (7.4)$$

onde

$$Z_{\text{rot}} = \sum_l (2l+1) \exp\left[-l(l+1)\frac{\Theta_r}{T}\right]. \quad (7.5)$$

Podemos ver na tab. 7.1 valores da temperatura característica de rotação de algumas moléculas diatômicas, os quais são muito menores do que a temperatura ambiente, que é em torno de 298 K.

A fig. 7.3 exibe a distribuiçãoP_l em função de l para três valores de temperatura. Perceba que quanto menor a temperatura, maior a probabilidade dos níveis menores de energia serem ocupados. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, os níveis mais excitados passam a ser ocupados. Isto significa dizer que

Substância	Θ_r (K)	Θ_v (K)
Hidrogênio	85,5	6140
Monóxido de Carbono	2,77	3210
Oxigênio	2,09	2260
Cloro	0,347	810
Bromo	0,117	470
Sódio	0,224	230
Potássio	0,081	140

Tabela 7.1: Temperaturas características de rotação e de vibração de algumas moléculas diatômicas.

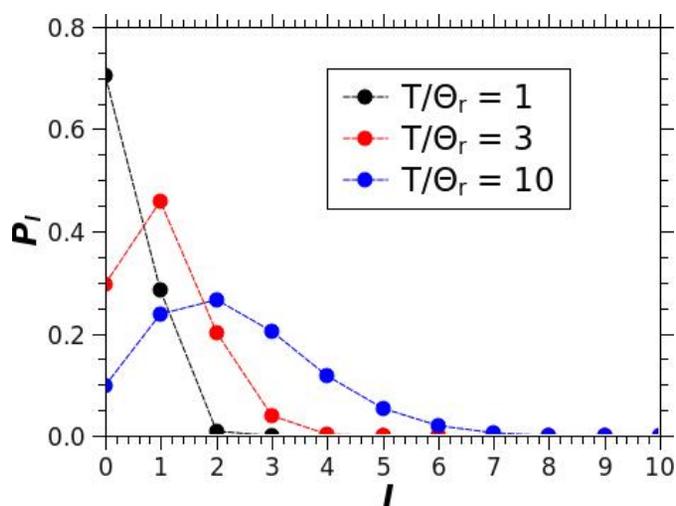
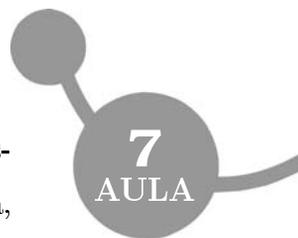



Figura 7.3: Probabilidade de ocupação dos níveis rotacionais em um gás diatômico para três valores de temperatura. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

para baixas temperaturas ($T \ll \Theta_r$) quase todas as moléculas possuem baixa rotação e que, à medida que a temperatura aumenta, algumas destas moléculas aumentam a rotação.

Agora podemos calcular a energia interna do gás ideal diatômico ocasionado por efeitos de translação e rotação da molécula

$$U = \frac{3}{2}\mathcal{N}RT + U_{\text{rot}}.$$

onde a energia de rotação pode ser obtida através de

$$U_{\text{rot}} = \mathcal{N}RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{rot}},$$

O que resulta em

$$U_{\text{rot}} = \frac{\mathcal{N}R\Theta_r}{Z_{\text{rot}}} \sum_l l(l+1)(2l+1) \exp\left[-l(l+1)\frac{\Theta_r}{T}\right] \qquad (7.6)$$

Além disso, podemos obter o calor específico a volume constante usando a eq. (7.1).

Através de métodos numéricos, obtemos o resultado exibido pela fig. 7.4 . Note que para temperaturas baixas($T \ll \Theta_r$) o calor específico tem um comportamento assintótico constante e igual a $3R/2$. Isto ocorre pois neste regime de baixas temperaturas, quase todas as moléculas estão no menor nível de rotação, ou seja, $l = 0 \rightarrow \epsilon_l = 0 \rightarrow U_{\text{rot}} = 0$. Consequentemente, a energia interna do gás é puramente translacional, isto é, $U = 3\mathcal{N}RT/2$. Logo,

$$c_V = \frac{1}{\mathcal{N}}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R, \qquad T \ll \Theta_r.$$

Por outro lado, sambemos que o aumento de temperatura proporciona a excitação dos níveis rotacionais da molécula, implicando no aumento do calor espcífico em temperaturas da ordem de Θ_r. Porém, para $T \gg \Theta_r$, devemos notar que o espaçamento dos

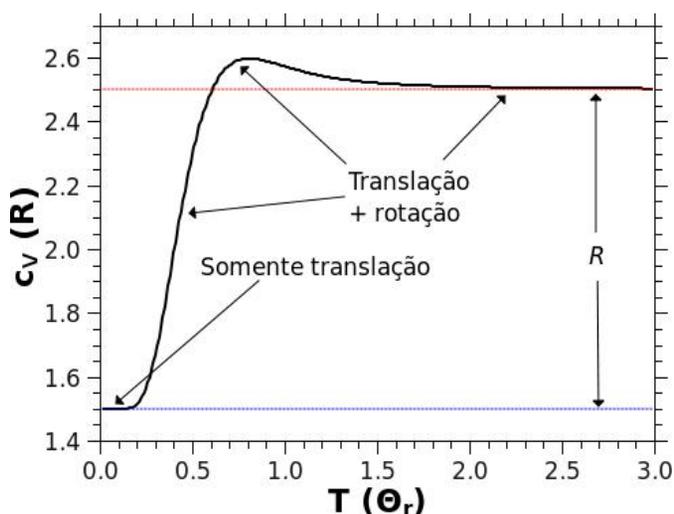



Figura 7.4: Calor específico molar a volume contante de um gás ideal diatômico considerando apenas os movimentos de translação e rotação das moléculas.

níveis rotacionais, $\epsilon_{l+1} - \epsilon_l$, é muito pequeno comparado com a energia térmica $k_B T$. Isto nos permite substituir o somatório da eq. (7.5) por uma integral. Além disso, neste regime de temperatura, a maior parte das moléculas ocupam níveis bastante elevados de rotação ($l \gg 1$) e, portanto, podemos fazer as aproximações: $2l + 1 \approx 2l$ e $l(l+1) \approx l^2$. Com isso, temos

$$Z_{\rm rot} = \int_0^\infty dl \; 2l \exp\left(-l^2 \frac{\Theta_r}{T}\right).$$

Fazendo a mudança de variável $y = l^2$, temos

$$Z_{\rm rot} = \int_0^\infty dy \exp\left(-y\frac{\Theta_r}{T}\right) = \frac{T}{\Theta_r}, \qquad T \gg \Theta_r.$$

Logo,

$$U_{\rm rot} = \mathcal{N}RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\rm rot} = \mathcal{N}RT \tag{7.7}$$

e, portanto,

$$U = \frac{3}{2}\mathcal{N}RT + \mathcal{N}RT = \frac{5}{2}\mathcal{N}RT, \qquad T \gg \Theta_r.$$

Sendo assim, podemos encontrar o calor específico molar à volume contante para altas temperaturas

$$c_V = \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} R, \qquad T \gg \Theta_r,$$

correspondendo ao assintótico exibido pela fig. 7.4 .

7.3.2 Efeito vibracional

Continuemos com o estudo simplificado de um gás diatômico ideal, através de uma abordagem semiclássica. Supondo que as vibrações são harmônicas simples, podemos escrever a energia da vibração da molécula como as autoenergias do oscilados harmônico quântico [1],

$$\epsilon_{\text{vib}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \equiv \epsilon_n.$$

Neste caso, $n \in \mathbb{N}$ e, cada energia ϵ_n corresponde a um único nível, ou seja, $g_n = 1$. Sendo assim a distribuição de Maxwell-Boltzmann vibracional é

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{g_n}{Z_{\text{vib}}} \exp(-\beta\epsilon_n) \\ &= \frac{1}{Z_{\text{vib}}} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] \end{aligned}$$

Definindo a temperatura característica de vibração

$$\Theta_v \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B},$$

temos

$$P_n = \frac{1}{Z_{\text{vib}}} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\Theta_v}{T} \right],$$

onde

$$\begin{aligned} Z_{\text{vib}} &= \sum_n \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\Theta_v}{T} \right] \\ &= \exp\left(-\frac{\Theta_v}{2T} \right) \sum_n \exp\left(-n \frac{\Theta_v}{T} \right). \end{aligned}$$

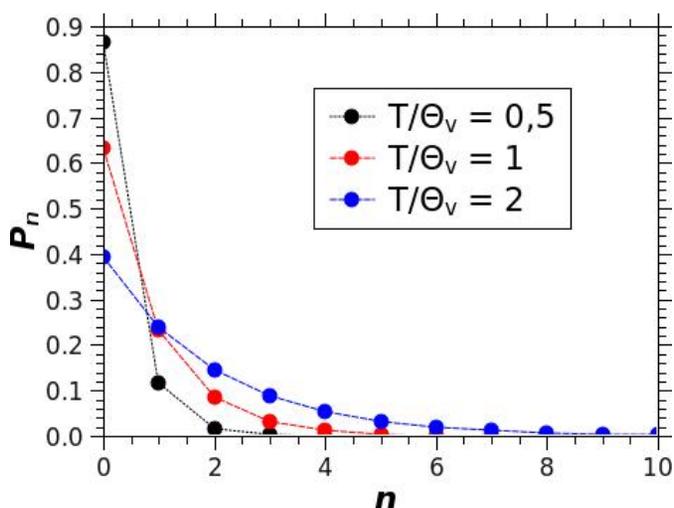



Figura 7.5: Probabilidade de ocupação dos níveis vibracionais em um gás diatômico para três valores de temperatura. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

O somatório acima trata-se da soma dos termos de uma progressão geométrica infinita convergente, com termo inicial igual a 1 e $\exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right) < 1$ sendo sua razão. Portanto, temos

$$Z_{\text{vib}} = \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_v}{2T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)}. \tag{7.8}$$

Logo,

$$P_n = \exp\left(-n\frac{\Theta_v}{T}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)\right].$$

Podemos ver na tab. 7.1 que a temperatura característica de vibração em todos os casos é maior que a de rotação. Além disso, note que na maioria dos casos Θ_v é maior que a temperatura ambiente.

A fig. 7.5 mostraP_n em função de n. Semelhante ao caso rotacional, para baixas temperaturas ($T \ll \Theta_v$), quase todas moléculas estão nos níveis de menor energia. No entanto, à medida que a temperatura aumenta as moléculas passam a vibrar mais e, por isso, a

probabilidade de ocupação, P_n, aumenta para valores maiores de n, o que corresponde a maiores energias de vibração.

Através da função de partição vibracional [eq. (7.8)], podemos calcular analiticamente a energia interna ocasionada por efeitos vibracionais. Fazendo

$$U_{\text{vib}} = \mathcal{N}RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{vib}} \tag{7.9}$$

e, com um pouco de álgebra, obtemos

$$U_{\text{vib}} = \frac{1}{2}\mathcal{N}R\Theta_v \coth\left(\frac{\Theta_v}{2T}\right). \tag{7.10}$$

Adicionando este termo de energia aos termos de translação e rotação [eq. (7.6)], temos

$$U = \frac{3}{2}\mathcal{N}RT + U_{\text{rot}} + \frac{1}{2}\mathcal{N}R\Theta_v \coth\left(\frac{\Theta_v}{2T}\right) \tag{7.11}$$

Finalmente, usando a eq. (7.1) podemos obter o calor específico a volume constante ocasionado pelos três efeitos juntos.

Novamente, usando métodos numéricos, obtemos o resultado exibido pela fig. 7.6 , onde fizemos $\Theta_v = 70\Theta_r$. Este valor é justificado pelo exemplo do gás de hidrogênio, onde $\Theta_v/\Theta_r \sim 70$ (tab. 7.1). Perceba que para $0 < T \ll \Theta_v$, o comportamento é exatamente igual ao apresentado na fig. 7.4 . No entanto, à medida que a temperatura aumenta, tornando-se comparável a $\Theta_v(= 70\Theta_r)$, o calor específico cresce e tende ao valor assintótico constante de $7R/2$. Isto ocorre, pois para $T \gg \Theta_v$, a energia interna do gás é

$$U = \frac{7}{2}\mathcal{N}RT, \qquad T \gg \Theta_v, \tag{7.12}$$

implicando no assintótico de $7R/2$ para o calor específico em altas temperaturas. Observe que com o aumento da temperatura, o

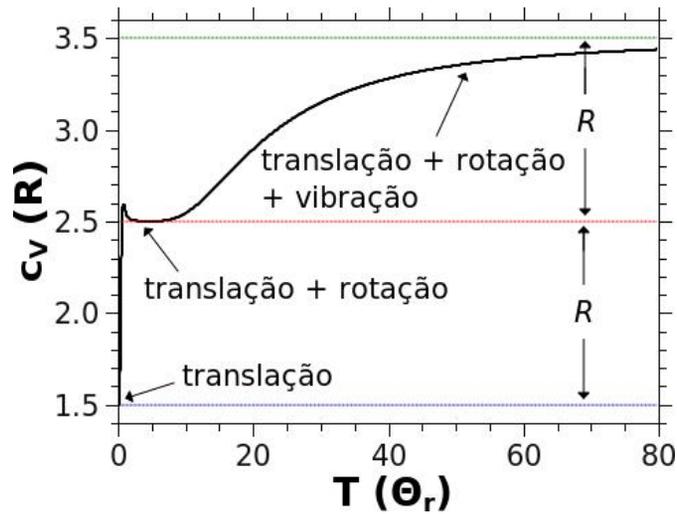



Figura 7.6: Calor específico molar a volume contante de um gás ideal diatômico considerando os movimentos de translação, rotação e vibração das moléculas, para $\Theta_v = 70\Theta_r$.

sistema passa por três estágios assintóticos referentes aos três tipos de movimento da molécula, os quais podem ser percebidos pelo comportamento do calor específico. Além disso, na passagem do estágio de somente translação, para translação + rotação, vimos que o calor específico aumenta em R. Agora, podemos observar que este mesmo aumento em R ocorre com o calor específico quando o estágio de translação + rotação + vibração é alcançado.

7.4 Princípio de equipartição da energia

Vimos que a energia interna por molécula, $u \equiv U/N$, de um gás ideal ocasionado por translações moleculares é

$$u_{\text{tr}} = \frac{3}{2}k_B T.$$

No entanto, sabemos que o movimento de translação está associado com as três coordenadas que definem o centro de massa da molécula. Como a energia cinética está ligada ao movimento da molécula em cada uma destas coordenadas e considerando a simetria espacial, podemos afirmar que cada coordenada fornece uma contribuição de um terço da energia total, ou seja,

$$\mathcal{E} \equiv \frac{1}{2} k_B T.$$

Analogamente, a molécula diatômica precisa de duas coordenadas para definir sua orientação. Sendo assim, cada um destes dois graus de liberdade fornece a contribuição de $\mathcal{E}$ para a energia interna total de rotação, ou seja,

$$u_{\text{rot}} = 2\mathcal{E} = k_B T,$$

o que está de acordo com a eq. (7.7), para $T \gg \Theta_r$.

No movimento vibracional de uma molécula diatômica temos apenas um grau de liberdade. No entanto, neste movimento temos tanto energia cinética como potencial,

$$\epsilon_{\text{vib}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2},$$

com iguais contribuições para a energia interna. Consequentemente,

$$u_{\text{vib}} = 2\mathcal{E} = k_B T,$$

concordando com o resultado da eq. (7.10) para $T \gg \Theta_v$.

Com estes argumentos, podemos estabelecer a seguinte regra, conhecida como o princípio de equipartição da energia:

A uma temperatura muito alta para que $k_B T$ seja muito maior que o espaçamento de níveis de energia associados a um determinado

grau de liberdade das moléculas, a energia interna por molécula ocasionada por este grau de liberdade é $k_BT/2$. (A energia vibracional contribui com k_BT por grau de liberdade, por consequência da energia potencial envolvida.)

Agora podemos usar este princípio para analisarmos o caso de moléculas com mais de dois átomos. Neste caso, se além dos três graus de liberdade translacionais a molécula pode ter f graus de liberdade para as rotações e vibrações (contando dois graus por cada vibração). Assim,

$$u = (3+f)\mathcal{E} = \frac{3+f}{2}k_BT,$$

para altas temperaturas. Sendo assim, temos

$$U = Nu = \frac{3+f}{2}Nk_BT = \frac{3+f}{2}\mathcal{N}RT$$

e, com isso, obtemos o calor específico molar à volume contante [eq. (7.1)] para altas temperaturas

$$c_V = \frac{3+f}{2}R.$$

Através da eq. (7.3), podemos escrever

$$c_P = c_V + R$$

e, portanto, neste regime de altas temperaturas,

$$c_P = \frac{5+f}{2}R.$$

Sendo assim, a razão $\gamma = c_P/c_V$ alcança o seguinte valor

$$\gamma = \frac{5+f}{3+f}.$$

É importante deixar claro que o valor de f vai depender do valor da temperatura, pois f corresponderá aos graus de liberdade para

os quais um grande número de estados excitados estão ocupados na temperatura em questão. Por exemplo, no gás diatômico, para $T \ll \Theta_r < \Theta_v$ não temos estados excitados de rotação ocupados e muito menos de vibração, implicando em $f = 0$ e, consequentemente, $\gamma = 5/3 = 1{,}666\ldots$, de acordo com o valor do gás ideal monoatômico [eq. (7.2)], no qual as moléculas possuem movimento apenas translacional. No entanto, para a faixa de temperatura intermediária $\Theta_r \ll T \ll \Theta_v$, as moléculas populam bastante níveis excitados rotacionais e não ocupam níveis excitados vibracionais. Consequentemente, neste regime de temperatura, $f = 2$ correspondendo aos dois graus de liberdade rotacionais.

7.5 Conclusão

O calor específico de um gás ideal depende, em geral, da temperatura e da estrutura de suas moléculas. Segundo o princípio de equipartição de energia, o número de graus de liberdade da molécula influencia no valor do calor específico, desde que a temperatura seja alta o suficiente para que o movimento associado a estes graus de liberdade seja relevante.

7.6 Resumo

Nesta aula estudamos o calor específico de gases reais mono e poliatômicos. Vimos que para o gás monoatômico o calor específico está associado apenas à translação das moléculas e, neste caso, as seguintes equações são válidas para o calor específico molar

$$c_V = \frac{3}{2}R, \quad c_P = \frac{5}{2}R$$

e, consequentemente,

$$c_P - c_V = R \quad \text{e} \quad \gamma \equiv \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3}.$$

Para um gás ideal poliatômicos, temos os efeitos translacionais, rotacionais e vibracionais. Considerando estes efeitos independentes, temos

$$U = U_{\text{tr}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}}.$$

No caso de moléculas diatômicas, temos

$$U_{\text{tr}} = \frac{3}{2}\mathcal{N}RT,$$

$$U_{\text{rot}} = \mathcal{N}RT^2\mathcal{N}RT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln Z_{\text{rot}},$$

sendo

$$Z_{\text{rot}} = \sum_l (2l+1)\exp\left[-l(l+1)\frac{\Theta_r}{T}\right],$$

e

$$U_{\text{vib}} = \frac{1}{2}\mathcal{N}R\Theta_v \coth\left(\frac{\Theta_v}{2T}\right),$$

onde Θ_r e Θ_v são, respectivamente, as temperaturas características de rotação e de translação.

O princípio de equipartição da energia enuncia que se a temperatura for alta o suficiente para que vários níveis excitados de um determinado tipo de movimento estiverem bastante populados, a energia interna por mol do gás aumenta de $RT/2$. No caso vibracional, consideramos que este aumento é de RT por conta da energia potencial entre os átomos. Como consequência, temos

$$c_V = \frac{3+f}{2}R, \quad c_P = \frac{5+f}{2}R \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{5+f}{3+f},$$

onde f é o número de graus de liberdade que a molécula possui em seus movimentos (exceto translação), desde que a temperatura seja suficientemente alta para que seus movimentos sejam ativos.

7.7 Atividades

ATIV. 7.1. Mostre que mesmo para gases ideais poliatômicos, a equação de estado

$$PV = \mathcal{N}RT$$

continua sendo válida.

Comentário: Lembre-se de como se calcula pressão através da função de partição.

ATIV. 7.2. A relação

$$c_P - c_V = R$$

é válida para gases reais? Justifique sua resposta e calcule

$$c_P - c_V$$

para o gás descrito na ativ. 6.1 .

Comentário: Repita o precedimento da sec. 7.2 (feito para o gás ideal) usando a equação de estado obtida na atividade 6.1 .

ATIV. 7.3. (a) Mostre que a equação de estado de um gás ideal em função da pressão, volume e entropia é

$$PV^{\gamma} \propto \exp\left(\frac{S}{\mathcal{N}c_V}\right).$$

(b) Esta equação é válida para gases ideais poliatômicos? Justifique sua resposta.

Propriedades térmicas dos gases II: calor específico e equipartição da energia

Comentário: Uma consulta na ref. [2] poderá auxiliar na resolução desta atividade.

ATIV. 7.4. Mostre que para processos reversíveis e adiabáticos de um gás ideal, (a) a relação

$$PV^{\gamma} = \text{constante} \tag{7.13}$$

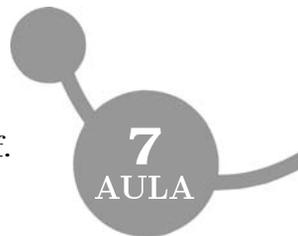
é válida e que (b) o trabalho realizado pelo gás dos estados (P_1, V_1, T_1) ao (P_2, V_2, T_2) é

$$W = \frac{\mathcal{N}R}{1-\gamma}(T_2 - T_1)$$

Comentário: Uma consulta na ref. [2] poderá auxiliar na resolução desta atividade. Perceba pela eq. (7.13) que $P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$.

ATIV. 7.5. Um gás ideal a 300K ocupa um volume de 0,5 m^3 a uma pressão de 2 atm. Este gás com γ = 1,4, passa por três processos reversíveis:

1. se expande adiabaticamente até que seu volume seja 1,2 m^3;
2. é comprimido isobaricamente até que alcance seu volume inicial;
3. retorna a seu estado inicial, aumentando a pressão isocoricamente.

(a) Esboce graficamente o processo em um diagrama P-V. (b) Determine a temperatura final de cada processo. (c) Calcule o

trabalho realizado durante o ciclo. (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: Use as equações de estado adequadas para cada processo.

ATIV. 7.6. Calcule a porcentagem de moléculas de um gás ideal diatômico nos estados rotacionais fundamental ($l = 0$) e primeiro estado excitado ($l = 1$) à temperaturas (a) Θ_r e (b) $2\Theta_r$. (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: Use a eq. (7.4). Será necessário calcular o somatório numericamente.

ATIV. 7.7. (a) Demonstre a eq. (7.10). (b) Mostre que o calor específico molar ocasionado apenas por efeitos vibracionais é

$$c_{V,\text{vib}} = R\left[\frac{\Theta_v/2T}{\text{senh}(\Theta_v/2T)}\right]^2 .$$

(c) Encontre os valores assintóticos de $c_{V,\text{vib}}$ para temperaturas baixas ($T \ll \Theta_v$) e para temperaturas altas ($T \gg \Theta_v$).

Comentário: Use a eq. (7.1).

ATIV. 7.8. Em temperatura ambiente, $\gamma_{\text{He}} = 1{,}659$ e $\gamma_{\text{O}_2} = 1{,}404$. Estes valores podem ser justificados através do principio de equipartição da energia se considerarmos estes gases aproximadamente ideais? Justifique sua resposta.

Comentário: Que tal estimar o valor de f para cada um dos gases e depois calcular γ?

7.8 Próxima aula

Na próxima aula, abordaremos a mecânica estatística quântica, onde levaremos em conta as propriedades das funções de onda para contarmos os microestados e, com isso, encontraremos outras distribuições diferentes da de Maxwell-Boltzmann.

Referências

[1] ALONSO, M; FINN, E. J. *Physics.* 2.ed. Addison-Wesley, 1986.

[2] ALONSO, M; FINN, E. J. *Fisica. Volumen III*: Fundamentos Cuanticos y Estadisticos. Edicion Revisada y Aumentada. Wilmigton: Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.

[3] *Espectros moleculares.* Disponível em: < http://quimica12mp.no.sapo .pt/esp_moleculares.htm>. Acesso em: 5 de julho de 2011.